

# TRAITEMENT : COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 01 novembre 2000 (01.11.00)	
Demande internationale no PCT/FR00/00662	Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1107PCTP14
Date du dépôt international (jour/mois/année) 17 mars 2000 (17.03.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 02 avril 1999 (02.04.99)
Déposant DELABROUILLE, Philippe etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

10 octobre 2000 (10.10.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

Antonia Muller

no de téléphone: (41-22) 338.83.38



PCT  
PTO/PCT Rec'd 24 SEP 2001

# REQUÊTE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réservé à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)  
(12 caractères au maximum) B1107PCTPI4

## Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION

Procédé de préparation des fluoroformiates aliphatiques.

## Cadre n° II DÉPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

ISOCHÉM  
12, Quai Henri IV - 75194 - PARIS CEDEX 04  
FRANCE

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone  
01 49 96 72 00

n° de télécopieur  
01 49 96 73 00

n° de télécopieur

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

## Cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'Etat où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

DELABROUILLE Philippe  
1, Grande Rue Fanneville  
91150 - BROUY (FRANCE)

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement  
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☒ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

## Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRÉSENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/à été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme: ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

SNPE  
Service Propriété Industrielle  
12, Quai Henri IV  
75181 - PARIS CEDEX 04 (FRANCE)

n° de téléphone  
01 48 04 66 66

n° de télécopieur  
01 48 04 69 66

n° de télécopieur

☐ Adresse pour la correspondance : cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.



## Suite du cadre n° III AUTRE(S) DÉPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Si aucun des sous-cadres suivants n'est utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

GRENOUILLAT Denis  
17, avenue Château de Chaiges  
91200 - ATHIS-MONS (FRANCE)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
*(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

Nationalité (nom de l'État) :

FRANCE

Domicile (nom de l'État) :

FRANCE

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique☒ les États-Unis d'Amérique seulement☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

SENET Jean-Pierre  
79, rue de la Gare - HERVEAUVILLIERS-BUTHIERS  
77760 - LA CHAPELLE LA REINE (FRANCE)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
*(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

Nationalité (nom de l'État) :

FRANCE

Domicile (nom de l'État) :

FRANCE

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique☒ les États-Unis d'Amérique seulement☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

SENNYER Gérard  
1, rue de l'Étape - SAINT-AUBIN  
91190 - GIF SUR YVETE (FRANCE)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☒ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
*(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

Nationalité (nom de l'État) :

FRANCE

Domicile (nom de l'État) :

FRANCE

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique☒ les États-Unis d'Amérique seulement☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays. Le pays de l'adresse indiquée dans ce cadre est l'État où le déposant a son domicile si aucun domicile n'est indiqué ci-dessous.)

Cette personne est :

- ☐ déposant seulement  
☐ déposant et inventeur  
☐ inventeur seulement  
*(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)*

Nationalité (nom de l'État) :

Domicile (nom de l'État) :

Cette personne est déposant pour :

☐ tous les États désignés☐ tous les États désignés sauf les États-Unis d'Amérique☐ les États-Unis d'Amérique seulement☐ les États indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe.



## Cadre n° V DÉSIGNATION D'ÉTATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être):

## Brevet régional

☒ AP Brevet ARIPO : GH Ghana, GM Gambie, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Soudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, TZ République-Unie de Tanzanie, UG Ouganda, ZW Zimbabwe et tout autre État qui est un État contractant du Protocole de Harare et du PCT

☒ EA Brevet eurasien : AM Arménie, AZ Azerbaïdjan, BY Bélarus, KG Kirghizistan, KZ Kazakhstan, MD République de Moldova, RU Fédération de Russie, TJ Tadjikistan, TM Turkménistan et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet eurasien et du PCT

☒ EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, CY Chypre, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FI Finlande, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre État qui est un État contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT

☒ OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, GW Guinée-Bissau, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre État qui est un État membre de l'OAPI et un État contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée):

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée):

- |   |  |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AE Émirats arabes unis                        | <input checked="" type="checkbox"/> LR Liberia                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> AL Albanie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LS Lesotho                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AT Autriche                                   | <input checked="" type="checkbox"/> LU Luxembourg                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> AZ Azerbaïdjan                                | <input checked="" type="checkbox"/> MA Maroc                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BA Bosnie-Herzégovine                         | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie                                   | <input checked="" type="checkbox"/> MK Ex-République yougoslave de Macédoine |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil                                     | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus                                    | <input checked="" type="checkbox"/> MW Malawi                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada                                     | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein              | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine                                      | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande                      |
| <input checked="" type="checkbox"/> CR Costa Rica                                 | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> CU Cuba                                       | <input checked="" type="checkbox"/> PT Portugal                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque                         | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne                                  | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> DK Danemark                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SD Soudan                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> DM Dominique                                  | <input checked="" type="checkbox"/> SE Suède                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> ES Espagne                                    | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande                                   | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> GB Royaume-Uni                                | <input checked="" type="checkbox"/> SL Sierra Leone                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GD Grenade                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan                          |
| <input checked="" type="checkbox"/> GH Ghana                                      | <input checked="" type="checkbox"/> TR Turquie                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> GM Gambie                                     | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago                     |
| <input checked="" type="checkbox"/> HR Croatie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> TZ République-Unie de Tanzanie           |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie                                    | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> ID Indonésie                                  | <input checked="" type="checkbox"/> UG Ouganda                               |
| <input checked="" type="checkbox"/> IL Israël                                     | <input checked="" type="checkbox"/> US États-Unis d'Amérique                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> IN Inde                                       | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande                                    | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon                                      | <input checked="" type="checkbox"/> YU Yougoslavie                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> KE Kenya                                      | <input checked="" type="checkbox"/> ZA Afrique du Sud                        |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan                               | <input checked="" type="checkbox"/> ZW Zimbabwe                              |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée                        |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan                                 |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LC Sainte-Lucie                               |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka                                  |  |

Cases réservées pour la désignation d'États qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille:

- ☒ Algérie
- ☐

Déclaration concernant les désignations de précaution: outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation indiquée dans le cadre supplémentaire comme étant exclue de la portée de cette déclaration. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (La confirmation (y compris les taxes) doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)





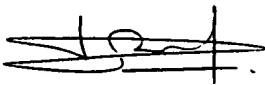
Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITÉ		<input type="checkbox"/> D'autres revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire.		
Date de dépôt de la demande antérieure (jour/mois/année)	Numéro de la demande antérieure	Lorsque la demande antérieure est une :		
		demande nationale : pays	demande régionale : office régional	demande internationale : office récepteur
(1) 2 avril 1999 (02/04/99)	99 04125	FRANCE		
(2)				
(3)				

☒ L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures (seulement si la demande antérieure a été déposée auprès de l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur) indiquées ci-dessus au(x) point(s) : (1)

\* Si la demande antérieure est une demande ARIPO, il est obligatoire d'indiquer dans le cadre supplémentaire au moins un pays partie à la Convention de Paris pour la protection de la propriété industrielle pour lequel cette demande antérieure a été déposée (règle 4.10.b(iii)). Voir le cadre supplémentaire.

Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE			
Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) (si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) :	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche (si une recherche antérieure a été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette dernière) :		
ISA /	Date (jour/mois/année)	Numéro	Pays (ou office régional)
	2 avril 1999	FR 9904125	FR

Cadre n° VIII BORDEREAU; LANGUE DE DÉPÔT	
La présente demande internationale contient le nombre de feuilles suivant :	Le ou les éléments onchés ci-après sont joints à la présente demande internationale :
requête : 4	1. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes
description (sauf partie réservée au listage des séquences) : 14	2. <input checked="" type="checkbox"/> pouvoir distinct signé (2)
revendications : 4	3. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général: numéro de référence, le cas échéant :
abrégé : 1	4. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature
dessins :	5. <input type="checkbox"/> document(s) de priorité indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s) :
partie de la description réservée au listage des séquences :	6. <input type="checkbox"/> traduction de la demande internationale en (langue) :
Nombre total de feuilles : 23	7. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes ou autre matériel biologique déposés
	8. <input type="checkbox"/> listage des séquences de nucléotides ou d'acides aminés sous forme déchiffrable par ordinateur
	9. <input checked="" type="checkbox"/> autres éléments (préciser) : Formulaire PCT/RO/125-Récépissés de taxes
Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé :	Langue de dépôt de la demande internationale : FRANCAIS

Cadre n° IX SIGNATURE DU DÉPOSANT OU DU MANDATAIRE	
À côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe.	
	
Bernard PECH, Chef du Service Propriété Industrielle de la SNPE	

Réservé à l'office récepteur	
1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale :	2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus :
3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2 du PCT :	
5. Administration chargée de la recherche internationale (si plusieurs sont compétentes) : ISA /	6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche.
Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international :	
Réservé au Bureau international	



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>B1107PCTP14</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 00662</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>17/03/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>02/04/1999</b>
Déposant  <b>ISOCHEM</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ **Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. ☐ **Il y a absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C68/02 C07C69/96 C01B31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JOHN CUOMO ET AL.: "An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides"</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, no. 6, 16 mars 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146</p> <p>AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263</p> <p>page 1016, colonne de gauche, alinéa 3 -colonne de droite, alinéa 1</p> <p>page 1016; tableau 1</p> <p>page 1017, colonne de gauche, alinéa 5 - alinéa 6</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## ° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

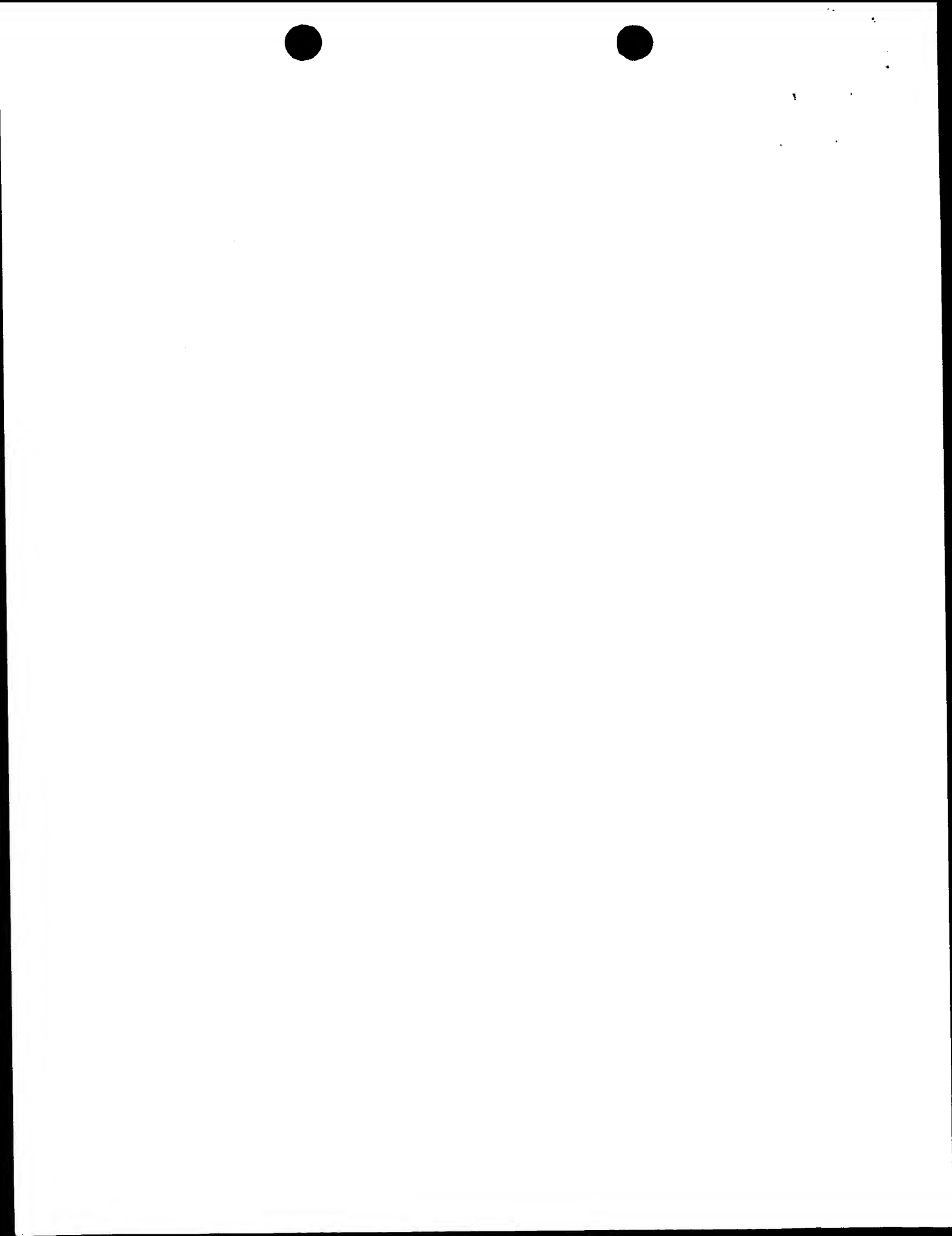
30/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J



## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>P.E. ALDRICH ET AL.: "Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, no. 1, 13 janvier 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 12; tableaux 1,2 page 14, colonne de droite, alinéa 5 -page 15, colonne de gauche, alinéa 2 -----</p>	1,5-7
X	<p>F.S. FAWCETT ET AL.: "The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, no. 22, 20 novembre 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 page 4278, colonne de gauche, alinéa 7 -colonne de droite, alinéa 3 -----</p>	12,15-18





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

#5

International Application No

PCT/FR 00/00662

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C68/02 C07C69/96 C01B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOHN CUOMO ET AL.: "An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, no. 6, 16 March 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 1016, left-hand column, paragraph 3 -right-hand column, paragraph 1 page 1016; table 1 page 1017, left-hand column, paragraph 5 - paragraph 6  -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

100-100-100-100

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/FR 00/00662

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
(2) X	P.E.ALDRIKH ET AL.: "Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, no. 1, 13 January 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 12; tables 1,2 page 14, right-hand column, paragraph 5 -page 15, left-hand column, paragraph 2	1,5-7
(3) X	F.S.FAWCETT ET AL.: "The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, no. 22, 20 November 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 page 4278, left-hand column, paragraph 7 -right-hand column, paragraph 3	12,15-18

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

11. The eleventh part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

12. The twelfth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

13. The thirteenth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

14. The fourteenth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

15. The fifteenth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

16. The sixteenth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

17. The seventeenth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

18. The eighteenth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

19. The nineteenth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

20. The twentieth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

21. The twenty-first part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

22. The twenty-second part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

23. The twenty-third part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

24. The twenty-fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

25. The twenty-fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

26. The twenty-sixth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

27. The twenty-seventh part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

28. The twenty-eighth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

29. The twenty-ninth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

30. The thirtieth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

31. The thirty-first part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

32. The thirty-second part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

Translation  
09/937276

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference B1107PCTP14	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/00662	International filing date (day/month/year) 17 March 2000 (17.03.00)	Priority date (day/month/year) 02 April 1999 (02.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 68/02		
Applicant ISOCHEM		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

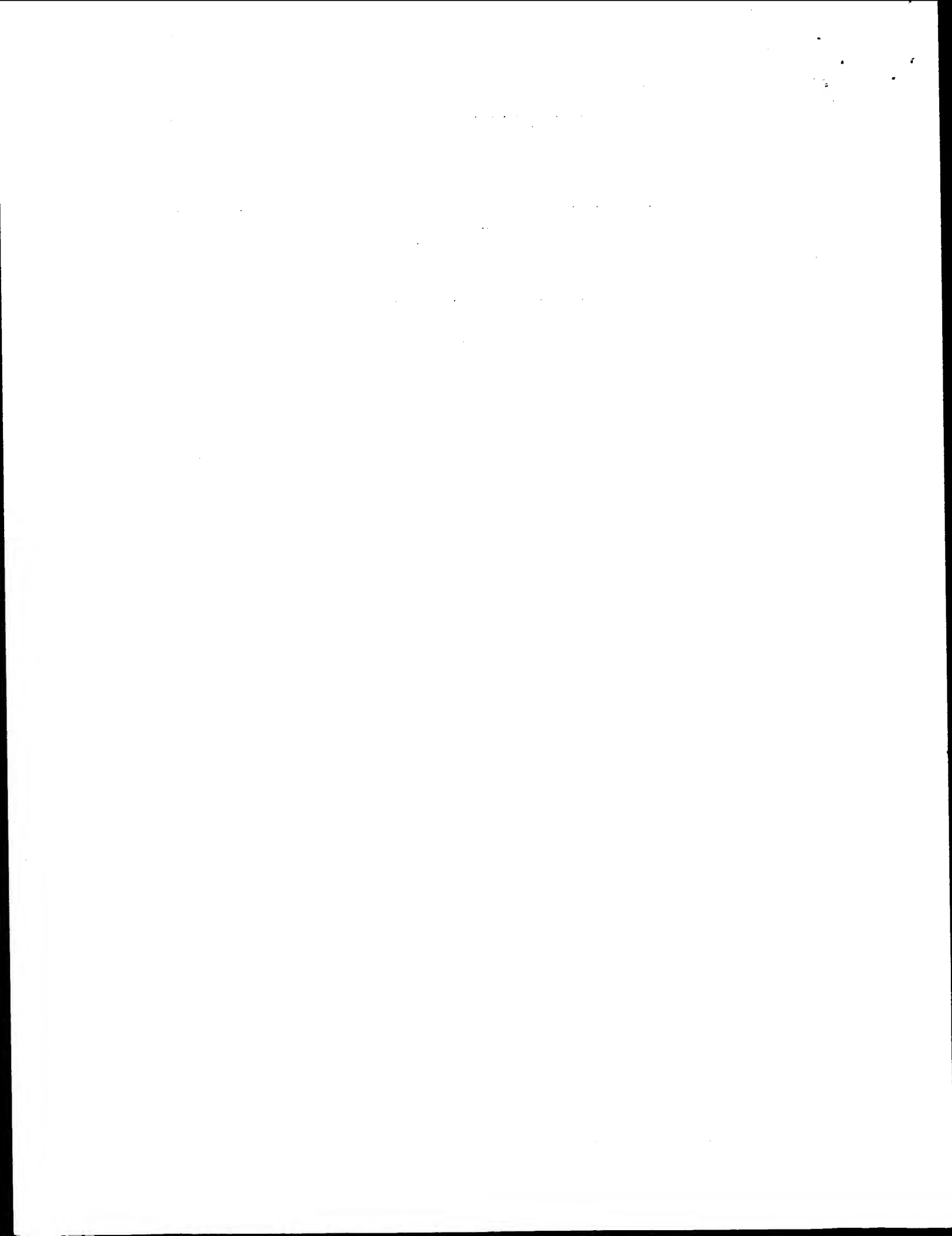
These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED  
JAN 14 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 10 October 2000 (10.10.00)	Date of completion of this report 16 February 2001 (16.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00662

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-14, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 1-18, filed with the letter of 27 January 2001 (27.01.2001)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/00662

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☐ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☒ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

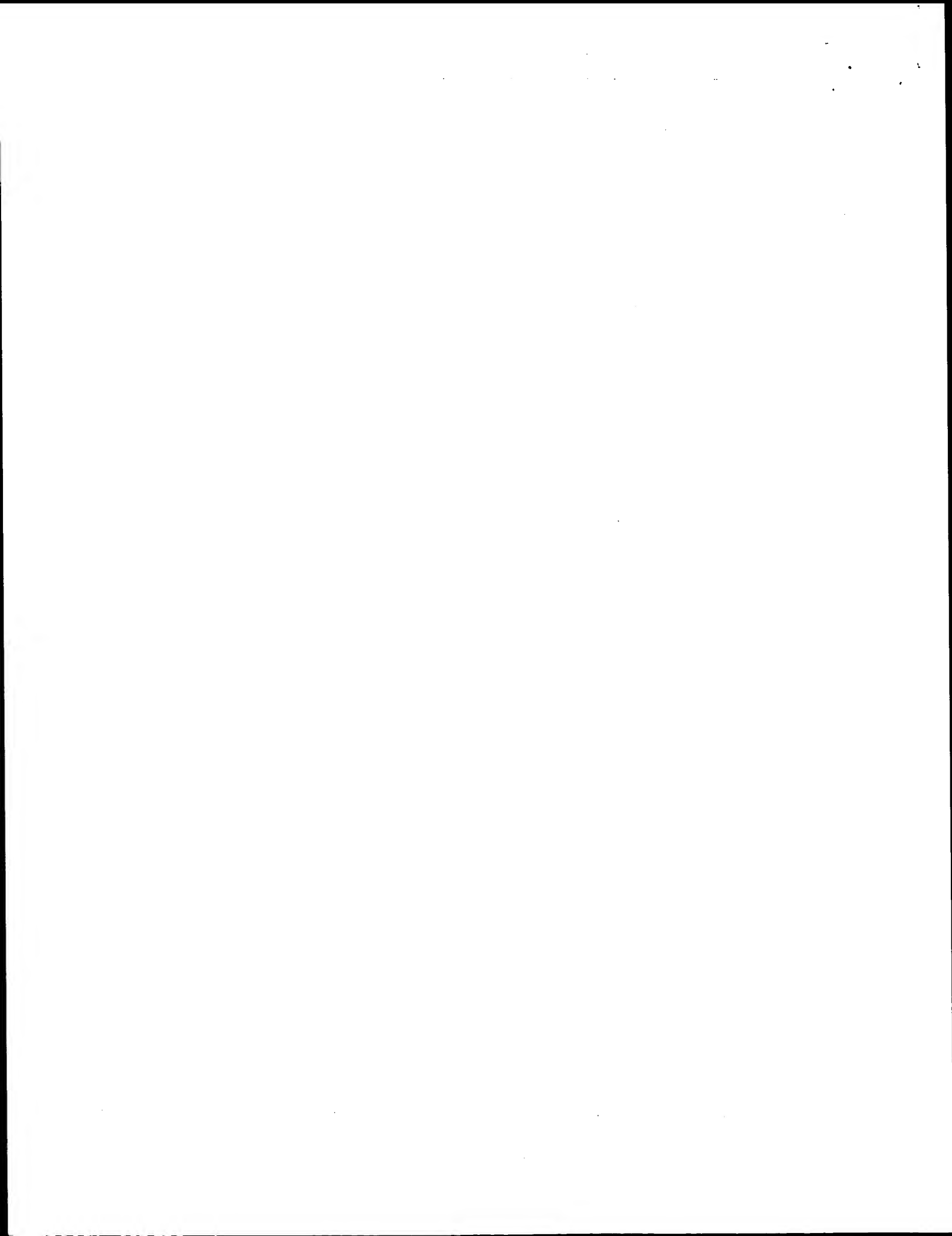
3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☒ not complied with for the following reasons:

See continuation sheet.

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. \_\_\_\_\_



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00662

## Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV.

Carbonyl fluoride is a known substance. There is therefore no common inventive concept linking the methods for preparing fluoroformate of Claims 1-11, which use carbonyl fluoride, and the methods of Claims 12-19, which relate to the preparation of carbonyl fluoride.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/00662

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

D1: JOHN CUOMO ET AL: 'An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides', JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 44, no. 6, 16 March 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US ISSN: 0022-3263

D2: P.E.ALDRIKH ET AL: 'Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 29, no. 1, 13 January 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US ISSN: 0022-3263

D3: F.S. FAWCETT ET AL: 'The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds', JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 84, no. 22, 20 November 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON DC, US ISSN: 0002-7863

First invention

D2 (page 15) describes a method for preparing ethylene glycol bisfluoroformate, wherein a mixture of NaF and



ether is reacted with COF<sub>2</sub> and ethylene glycol at a temperature of -80°C.

The method of Claim 1 differs from this known method in that the reaction temperature is in the range of -20°C to 50°C, and in that the NaF is in the form of a powder with grains having a specific surface equal to or higher than 0.1 m<sup>2</sup>/g.

It could not be expected that the use of NaF with the specific surface according to Claim 1 would lead to an increase in reaction yield (see comparative example), and would allow higher reaction temperatures to be used.

#### Second invention

D3 discloses a method for preparing carbonyl fluoride by reacting phosgene in acetonitrile with finely divided sodium fluoride. In said method, the reagents are mixed at a temperature of 30 to 45°C, and the temperature of the liquid circulating in the ascending refrigerant tube is -30°C. This reaction yields fluoride with a conversion rate of 70 to 80% and a purity of 95%.

The method according to Claim 11 differs from this known method in that the NaF used has the specific surface indicated in said claim.

It could not be expected that the use of an NaF with said specific surface would lead to an improvement in reaction yield (98%) and in the purity (99%) of the carbonyl fluoride.





**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not outline the relevant prior art set forth in documents D2 and D3 and does not cite these documents.



- D1: JOHN CUOMO ET AL.: 'An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, No. 6, 16 March 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON., US ISSN: 0022-3263
- D2: P.E. ALDRICH ET AL.: 'Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, No. 1, 13 January 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON., US ISSN: 0022-3263
- D3: F.S. FAWCETT ET AL.: 'The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds' JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, No. 22, 20 November 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863

#### Point IV

Carbonyl fluoride is a known product. There is therefore no common inventive concept linking the fluoroformate preparation processes according to Claims 1-11 which use carbonyl fluoride and the processes according to Claims 12-19, which relate to the preparation of carbonyl fluoride.

#### Point V

##### First invention

D2 (page 15) describes a process for preparing ethylene glycol bis(fluoroformate) in which a mixture of NaF and ether is reacted with  $\text{COF}_2$  and ethylene glycol at a temperature of  $-80^\circ\text{C}$ .

The process according to Claim 1 differs from this known process in that the reaction temperature is between  $-20^\circ\text{C}$  and  $50^\circ\text{C}$  and in that the NaF is in the form of powder whose grains have a specific surface area of greater than or equal to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

It could not be expected that the use of NaF having the specific surface area according to Claim 1 would allow the increase in the reaction yield (see comparative example) and also would make it possible to use higher reaction temperatures.



#### Second invention

D3 describes the preparation of carbonyl fluoride by reacting phosgene with finely divided sodium fluoride in acetonitrile. In this process, the reagents are mixed together at a temperature of from 30 to 45°C and the liquid circulating in the ascending condenser tube is at -30°C. The fluoride is obtained in this reaction at a conversion rate of 70% to 80% and a purity of 95%.

The process according to Claim 11 differs from this known process in that the NaF used has the specific surface area indicated in this claim.

It could not be expected that the use of an NaF having this specific surface area would make it possible to obtain an improvement in the reaction yield (98%) and in the purity (99%) of the carbonyl fluoride.

#### Point VII

Contrary to the requirements of Rule 5.1 a) ii) PCT, the description does not indicate the relevant prior art outlined in documents D2 and D3 and does not cite these documents.



Claims

1. Process for preparing an aliphatic fluoroformate from an aliphatic alcohol, characterized in that carbonyl fluoride is reacted with the aliphatic alcohol, in a solvent chosen from ethers, at a temperature of between  $-20^{\circ}\text{C}$  and  $50^{\circ}\text{C}$ , in the presence of sodium fluoride which is in the form of a powder whose grains have a specific surface of greater than or equal to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ .
2. Process according to Claim 1, characterized in that the grains of sodium fluoride have an average diameter of less than or equal to  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the carbonyl fluoride is introduced gradually into the reaction medium which contains the alcohol.
4. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the amount of carbonyl fluoride used is from 1.1 to 2 mol per mole of alcohol.
5. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the carbonyl fluoride is obtained by reacting phosgene, diphosgene or triphosgene, or a mixture thereof, with an excess of sodium fluoride powder whose grains have a specific surface of greater than or equal to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  and/or an average diameter of less than or equal to  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , in a





solvent chosen from polar aprotic solvents, at a temperature of between 25°C and 120°C, and after passage of the gases present into a condenser whose temperature is between 0°C and -50°C.

5 6. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the amount of sodium fluoride used during the reaction of the alcohol with carbonyl fluoride is between 1.1 and 2 mol per mole of the alcohol.

10 7. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that for the reaction of the alcohol with carbonyl fluoride, the solvent is chosen from tert-butyl methyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dibenzyl ether, ethylene  
15 glycol dimethyl ether and polyethylene glycol dimethyl ethers.

8. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the fluoroformate obtained is purified by treating it with an alkaline  
20 fluoride.

9. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that 1 to 3% by weight of dimethylformamide is added to the fluoroformate solution.

25 10. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that, when it is a solid, the fluoroformate is obtained in crystalline form by adding to the fluoroformate solution a compound which does not



dissolve the fluoroformate, chosen from a polar aprotic solvents, after which the fluoroformate is made to precipitate.

11. Process for preparing carbonyl fluoride,  
5 characterized in that phosgene, diphosgene or triphosgene, or a mixture thereof, is reacted with an excess of sodium fluoride powder whose grains have a specific surface of greater than or equal to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  and/or an average diameter of less than or equal to  
10  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , in a solvent chosen from polar aprotic solvents, at a temperature of between  $25^\circ\text{C}$  and  $120^\circ\text{C}$ , and the gases present are then passed into a condenser whose temperature is between  $0^\circ\text{C}$  and  $-50^\circ\text{C}$ .

✓ 12. Process according to Claim 5 or 11,  
15 characterized in that the grains of sodium fluoride have a specific surface of greater than or equal to  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

13. Process according to Claim 5, 11 or 12,  
20 characterized in that the grains of sodium fluoride have an average diameter of less than or equal to  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

14. Process according to any one of Claims 5 and 11 to 13, characterized in that the amount of sodium fluoride reacted with the phosgene is from 3 to 5 mol  
25 per mole of phosgene.

✓ 15. Process according to any one of Claims 5 and 11 to 14, characterized in that the phosgene and/or its precursors are introduced gradually.



16. Process according to any one of Claims 5 and 11 to 15, characterized in that the solvent is acetonitrile.

17. Process according to any one of the preceding 5 claims, characterized in that it is performed with anhydrous compounds and under anhydrous conditions.

18. Process according to any one of Claims 5 and 11 to 17, characterized in that the liquids condensed by the condenser are recycled into the reaction medium.

TECHNOLOGICAL

Add A' /  
Add B' /

L



PI/ET  
PI/4  
18Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

Destinataire:

PECH, Bernard  
SNPE  
Service Propriété Industrielle  
12, quai Henri IV  
F-75181 Paris Cédex 04  
FRANCE

PCT

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE  
INTERNATIONAL  
(règle 71.1 du PCT)Date d'expédition  
(jour/mois/année)

13.02.01

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
B1107PCTPI4

## NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.  
PCT/FR00/00662Date du dépôt international (jour/mois/année)  
17/03/2000Date de priorité (jour/mois/année)  
02/04/1999Déposant  
ISOICHEM et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

## 4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

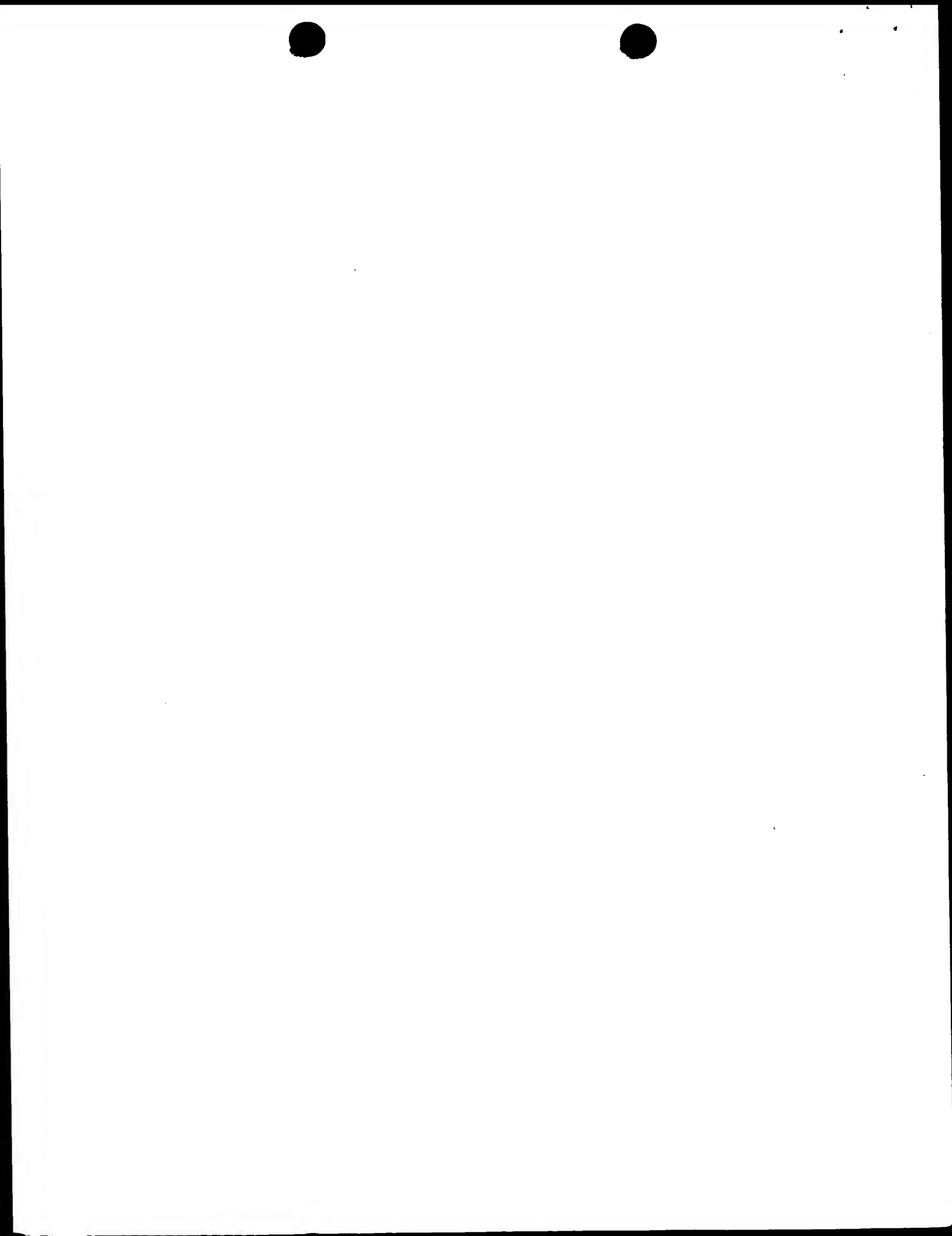
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen  
préliminaire internationalOffice européen des brevets  
D-80298 Munich  
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d  
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Roche, S

Tél. +49 89 2399-8031







PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL



(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 20 FEB 2001  
WIPO

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B1107PCTPI4	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/00662	Date du dépôt international (jour/mois/année) 17/03/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 02/04/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C68/02		
Déposant ISOICHEM et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 6 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.  
  
☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).  
  
Ces annexes comprennent 4 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
  - I ☒ Base du rapport
  - II ☐ Priorité
  - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
  - IV ☒ Absence d'unité de l'invention
  - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
  - VI ☐ Certains documents cités
  - VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
  - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  10/10/2000	Date d'achèvement du présent rapport  16.02.01
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:   Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Kurlandczyk, A  N° de téléphone +49 89 2399 8332  



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00662

**I. Base du rapport**

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17).*) :

**Description, pages:**

1-14                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-18                      reçue(s) le                      27/01/2001    avec la lettre du                      22/01/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration où lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
  - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
  - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.
4. Les modifications ont entraîné l'annulation :
- ☐ de la description,            pages :
  - ☐ des revendications,    n°s :
  - ☐ des dessins,                    feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00662

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**IV. Absence d'unité de l'invention**

1. En réponse à l'invitation à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles, le déposant a
- ☐ limité les revendications.
  - ☐ payé des taxes additionnelles.
  - ☐ payé des taxes additionnelles sous réserve.
  - ☐ ni limité les revendications ni payé des taxes additionnelles.
2. ☒ L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime qu'il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité d'invention et décide, conformément à la règle 68.1, de ne pas inviter le déposant à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles.
3. L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime que, aux termes des règles 13.1, 13.2 et 13.3,
- ☐ il est satisfait à l'exigence d'unité de l'invention.
  - ☒ il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité de l'invention, et ce pour les raisons suivantes :  
**voir feuille séparée**
4. En conséquence, les parties suivantes de la demande internationale ont fait l'objet d'un examen préliminaire international lors de la formulation du présent rapport :
- ☒ toutes les parties de la demande.
  - ☐ les parties relatives aux revendications n<sup>os</sup> .

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté

Oui : Revendications 1-18  
Non : Revendications



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/00662

Activité inventive                      Oui : Revendications 1-18  
   Non : Revendications

Possibilité d'application industrielle    Oui : Revendications 1-18  
   Non : Revendications

2. Citations et explications  
voir feuille séparée

**VII. Irrégularités dans la demande internationale**

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :  
voir feuille séparée





- D1: JOHN CUOMO ET AL.: 'An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, no. 6, 16 mars 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263
- D2: P.E.ALDRIKH ET AL.: 'Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers' JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, no. 1, 13 janvier 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263
- D3: F.S.FAWCETT ET AL.: 'The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds' JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, no. 22, 20 novembre 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863

Point IV

Le fluorure de carbonyle est un produit connu. Il n'y a donc pas de concept inventif commun liant les procédés de préparation de fluoroformiate selon les revendications 1-11 qui utilisent le fluorure de carbonyle et les procédés selon les revendications 12-19, qui concernent la préparation du fluorure de carbonyle.

Point V

Première invention

D2 (page 15) décrit un procédé de préparation de bisfluoroformate d'éthylène glycol dans lequel on fait réagir un mélange de NaF et d'éther avec COF<sub>2</sub> et l'éthylène glycol à une température de -80°C.

Le procédé selon la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce que la température de réaction est comprise entre -20°C et 50°C et en ce que le NaF est sous forme de poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1m<sup>2</sup>/g.

Il ne pouvait être attendu que l'emploi de NaF ayant la surface spécifique selon la revendication 1 permettrait l'augmentation du rendement de la réaction (voir exemple comparatif) ainsi que d'utiliser des températures de réaction plus élevées.

Deuxième invention

D3 décrit la préparation de fluorure de carbonyle par réaction dans l'acetonitrile de phosgène avec du fluorure de sodium finement divisé. Dans ce procédé les réactifs sont mélangés à une température de 30 à 45°C et le liquide circulant dans le tube réfrigérant ascendant est de -30°C. Le fluorure est obtenu dans cette réaction avec une conversion de 70 à 80% et une pureté de 95%.



Le procédé selon la revendication 11 diffère de ce procédé connu en le NaF utilisé a la surface spécifique indiquée dans cette revendication.

Il ne pouvait être attendu que l'emploi d' un NaF ayant cette surface spécifique permettrait d'obtenir une amélioration du rendement de la réaction (98%) et de la pureté (99%) du fluorure de carbonyle.

Point VII

Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D2 et D3 et ne cite pas ces documents.



Revendications

1. Procédé de préparation d'un fluoroformiate aliphatique à partir d'un alcool aliphatique, caractérisé en ce qu'on fait réagir le fluorure de carbonyle avec l'alcool aliphatique, dans un solvant choisi parmi les éthers, à une température comprise entre - 20° et 50°C, en présence du fluorure de sodium qui est sous forme de poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluorure de carbonyle est introduit progressivement dans le milieu réactionnel qui contient l'alcool.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de fluorure de carbonyle utilisée est de 1,1 à 2 moles par mole d'alcool.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluorure de carbonyle est obtenu par réaction du phosgène, du diphosgène ou du triphosgène, ou d'un de leurs mélanges, avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g et/ou un diamètre



moyen inférieur ou égal à 20  $\mu\text{m}$ , dans un solvant choisi parmi les solvants polaires et aprotiques, à une température comprise entre 25° et 120°C, et après passage des gaz présents, dans un condenseur dont la

5 température est comprise entre 0° et - 50°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de fluorure de sodium utilisée lors de la réaction de

10 l'alcool avec le fluorure de carbonyle est comprise entre 1,1 et 2 moles par mole de l'alcool.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour la réaction

15 de l'alcool avec le fluorure de carbonyle, le solvant est choisi parmi l'éther de tertibutyle et de méthyle, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le 2-méthyltétrahydrofuranne, l'éther de dibenzyle, les diméthyléthers d'éthylèneglycol ou de

20 polyéthylèneglycol.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on purifie le fluoroformiate obtenu en le traitant avec un fluorure

25 alcalin.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute dans la solution du fluoroformiate, 1 à 3% en poids de

30 diméthylformamide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on obtient le





fluoroformiate lorsqu'il est un solide, sous forme cristallisée, en ajoutant dans la solution du fluoroformiate, un composé ne dissolvant pas le fluoroformiate choisi parmi les solvants aprotiques non polaires, puis on fait précipiter le fluoroformiate.

11. Procédé de préparation du fluorure de carbonyle, caractérisé en ce qu'on fait réagir du phosgène, du diphosgène ou du triphosgène, ou un de leurs mélanges, avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou un diamètre moyen inférieur ou égal à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , dans un solvant choisi parmi les solvants polaires et aprotiques, à une température comprise entre  $25^\circ$  et  $120^\circ\text{C}$ , puis on fait passer les gaz présents dans un condenseur dont la température est comprise entre  $0^\circ$  et  $-50^\circ\text{C}$ .
12. Procédé selon la revendication 5 ou 11, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont une surface spécifique supérieure ou égale à  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ .
13. Procédé selon la revendication 5, 11 ou 12, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont un diamètre moyen inférieur ou égal à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 11 à 13, caractérisé en ce que la quantité de fluorure de sodium mis à réagir avec le phosgène est de 3 à 5 moles par mole de phosgène.



15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 11 à 14, caractérisé en ce que le phosgène et/ou ses précurseurs sont introduits progressivement.
- 5
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 11 à 15, caractérisé en ce que le solvant est l'acétonitrile.
- 10
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on opère avec des composés et dans des conditions anhydres.
- 15
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 11 à 17, caractérisé en ce que les liquides condensés par le condenseur sont recyclés dans le milieu réactionnel.

20

25

30



•  
•  
•



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 68/02, 69/96, C01B 31/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/59859</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 12 octobre 2000 (12.10.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00662 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 17 mars 2000 (17.03.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/04125      2 avril 1999 (02.04.99)      FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ISOICHEM [FR/FR]; 12, quai Henri IV, F-75194 Paris Cedex 04 (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> DELABROUILLE, Philippe [FR/FR]; 1, Grande Rue Fenneville, F-91150 Brouy (FR). GRENOUILLAT, Denis [FR/FR]; 17, avenue Château de Chaiges, F-91200 Athis-Mons (FR). SENET, Jean-Pierre [FR/FR]; 79, rue de la Gare, Herveauvilliers-Buthiers, F-77760 La Chapelle la Reine (FR). SENNYEY, Gérard [FR/FR]; 1, rue de l'Etape, Saint-Aubin, F-91190 Gif-sur-Yvette (FR). <b>(74) Mandataire:</b> SNPE; Service Propriété Industrielle, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR THE PRODUCTION OF ALIPHATIC FLUOROFORMATES		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE PREPARATION DES FLUOROFORMIATES ALIPHATIQUES		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>A method for the production of aliphatic fluoroformates, wherein carbonyl fluoride is made to react with aliphatic alcohol in the presence of sodium fluoride in ether at a temperature of -20° to 50 °C. The method is carried out using carbonyl fluoride obtained by reacting phosgene with surplus powdered sodium fluoride, whereby the grains thereof have a specific surface of 0.1 m<sup>2</sup>/g or more and/or an average diameter of 20µm or less, at a temperature ranging from 25° to 120 °C. The method enables unstable fluoroformates such as tertibutyl to be obtained with excellent yields.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>Le procédé de préparation des fluoroformiates aliphatiques selon l'invention consiste à faire réagir le fluorure de carbonyle avec un alcool aliphatique en présence de fluorure de sodium dans un éther à une température de -20° à 50 °C. En particulier, le procédé est réalisé avec le fluorure de carbonyle obtenu par réaction du phosgène avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g et/ou un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm, à une température comprise entre 25° et 120 °C. Le procédé permet d'obtenir les fluoroformiates instables tel que le fluoroformiate de tertibutyle avec d'excellents rendements.</p>		

# *UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## Procédé de préparation des fluoroformiates aliphatiques.

La présente invention concerne un procédé de préparation des fluoroformiates aliphatiques par réaction  
5 des alcools avec le fluorure de carbonyle. Elle concerne en particulier la préparation des fluoroformiates au moyen du fluorure de carbonyle obtenu à partir du phosgène.

Les fluoroformiates sont des composés connus, utiles  
10 comme produits intermédiaires notamment pour former des fluorures d'alkyle. Certains sont particulièrement utiles pour protéger le groupe amino des amino-acides.

Les fluoroformiates peuvent être préparés, par échange d'halogène, à partir des chloroformiates  
15 analogues, en les faisant réagir avec du fluorure de potassium. Cette méthode ne peut cependant pas être utilisée lorsque les composés sont instables ou possèdent des fonctions ou carbones réactifs dans la molécule.

Plusieurs autres procédés de préparation des  
20 fluoroformiates ont été proposés mais ils ne donnent pas entière satisfaction. Selon un des plus anciens procédés, décrit dans le brevet français n° 1 549 815, la préparation du fluoroformiate de t-butyle est effectuée en faisant réagir le fluorochlorure ou le fluorobromure  
25 de carbonyle avec le tertibutanol mais ce procédé présente plusieurs inconvénients. Le fluorochlorure et le fluorobromure de carbonyle sont très difficiles à préparer et par conséquent très peu courants. La température au début de la réaction doit être très basse,  
30 aux environs de - 70°C et un cycle complexe de température de - 70°C à 0°C doit ensuite être mis en oeuvre, ce qui entraîne des frais opératoires très élevés. Le fluoroformiate obtenu est impur en raison des

sous-produits formés ou du produit de départ non transformé.

Selon un autre procédé, la réaction de l'alcool est effectuée avec un mélange de phosgène et de phosgènes fluorés, en présence d'isobutylène et sous des pressions élevées, comme décrit dans le brevet FR n° 2 010 922, mais alors des installations particulières sont nécessaires.

Selon le brevet européen n° 176 412, on prépare les fluoroformiates en faisant réagir un carbonate alpha-chloré avec un fluorure alcalin mais la préparation du carbonate de départ nécessite une matière première supplémentaire et plusieurs étapes. De plus, la réaction du carbonate avec le fluorure produit le fluoroformiate avec un aldéhyde qu'il faut éliminer.

Des essais au laboratoire de préparation de fluoroformiates, à partir du phosgène, ont été effectués. Il a été mélangé à une température de - 78°C, du phosgène avec du fluorure de sodium, dans un solvant comprenant en majorité du sulfolane puis les produits résultants ont été mis à réagir avec du fluorure de potassium et l'alcool, mais les résultats obtenus n'ont pas pu être reproduits.

Il existait, par conséquent, un besoin d'un procédé de préparation des fluoroformiates aliphatiques qui soit simple, reproductible et qui permette d'obtenir les fluoroformiates avec de bons rendements et une bonne stabilité. On a maintenant découvert un procédé qui présente ces caractéristiques.

Selon le procédé de l'invention, on fait réagir, du fluorure de carbonyle avec un alcool aliphatique, en présence du fluorure de sodium, dans un solvant choisi



parmi les éthers, à une température comprise entre environ - 20° et environ 50°C.

Le terme aliphatique doit être compris comme couvrant les radicaux saturés ou non, substitués ou non,  
5 aliphatiques, cycloaliphatiques et araliphatiques.

Le procédé convient particulièrement bien pour préparer les fluoroformiates de tertio-butyle, de benzyle, d'adamantyle, de fluorénylméthyle, de tertioamyle ou d'allyle.

10 Les rendements en fluoroformiates obtenus grâce à ce procédé sont excellents. Le taux de conversion peut avoisiner les 100%.

La quantité de fluorure de carbonyle utilisée par rapport à l'alcool est de préférence de 1,1 à 2 moles par  
15 mole de l'alcool et plus particulièrement de 1,1 à 1,5 mole par mole.

La réaction du fluorure de carbonyle avec l'alcool s'effectue de préférence en présence d'une quantité voisine de la stoechiométrie et mieux d'un excès de  
20 fluorure de sodium. En particulier, on utilise une quantité de 1,1 à 2 moles du fluorure de sodium par mole de l'alcool, et de façon encore plus préférée supérieure à 1,15 mole par mole de l'alcool.

On a de plus trouvé qu'il est préférable d'utiliser  
25 le fluorure de sodium sous forme de poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g, et/ou un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm. De préférence, les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g et de façon  
30 encore plus préférée également un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm.

On a également trouvé qu'il est préférable de faire réagir progressivement le fluorure de carbonyle avec l'alcool et aussi de l'ajouter dans le milieu réactionnel qui contient l'alcool. Contrairement à ce qu'on pouvait  
5 attendre, le carbonate symétrique, sous-produit de la réaction, ne se forme pas, ce qui est surprenant dans la mesure où au début de la réaction il y a un défaut de fluorure de carbonyle par rapport à l'alcool.

Les éthers qui sont utilisés comme solvant dans la  
10 réaction du fluorure de carbonyle avec l'alcool sont cycliques ou non et sont par exemple, l'éther de tertibutyle et de méthyle, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le 2-méthyltétrahydrofuranne, l'éther de dibenzyle, les diméthyléthers d'éthylèneglycol ou de  
15 polyéthylèneglycol (glymes). Le diméthoxyéthane et le diméthyléther du tétraéthylèneglycol en particulier conviennent bien.

La quantité de solvant pour cette réaction est généralement de 1 à 3 litres de solvant par kilogramme de  
20 fluoroformiate à obtenir.

La température de la réaction est quand à elle de préférence comprise entre environ - 5° et 40°C.

Il est préférable d'effectuer la réaction avec des composés anhydres et dans des conditions anhydres.

25 On a de plus trouvé que contrairement aux indications de l'art antérieur, il est important, pour obtenir les meilleurs résultats, et notamment d'excellents rendements, que le fluorure de carbonyle soit d'une très grande pureté et en particulier  
30 pratiquement exempt de composés chlorés tel qu'en particulier de phosgène et de fluorochlorure de carbonyle (COFCl).

Un objet de la présente invention est par conséquent également la préparation de fluorure de carbonyle de très grande pureté, particulièrement utile pour réagir avec les alcools aliphatiques comme précédemment décrit.

5        Selon ce procédé, le fluorure de carbonyle est obtenu en faisant réagir du phosgène, du diphosgène ou du triphosgène, ou un de leurs mélanges, avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou  
10 un diamètre moyen inférieur ou égal à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , dans un solvant choisi parmi les solvants polaires et aprotiques, à une température comprise entre environ  $25^\circ\text{C}$  et environ  $120^\circ\text{C}$ , puis en faisant passer les gaz présents dans un condenseur dont la température est comprise entre environ  
15  $0^\circ$  et environ  $-50^\circ\text{C}$ .

En réalisant le procédé de préparation du fluorure de carbonyle avec l'ensemble de ces conditions, on obtient à la sortie du condenseur, du fluorure de carbonyle avec une pureté très élevée, ne contenant pas  
20 de fluorochlorure de carbonyle et pratiquement pas de phosgène.

L'absence de ces deux gaz est particulièrement intéressante car on évite ainsi la formation de chloroformiates comme sous-produits, ce qui entraînait  
25 auparavant une diminution des rendements obtenus en fluoroformiates. De plus, les chloroformiates sont des composés très instables et on évite ainsi les risques de décomposition violente.

Les caractéristiques de la poudre de fluorure de sodium sont importantes pour une bonne réalisation de ce  
30 procédé. On a en effet constaté que lorsque les grains de fluorure de sodium ne présentent pas les caractéristiques décrites précédemment, la pureté du fluorure de carbonyle

est nettement moins élevée et les rendements en fluorure de carbonyle et en fluoroformiates sont nettement plus faibles.

De préférence, les grains de fluorure de sodium ont  
5 une surface spécifique supérieure à  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et de façon encore plus préférée également un diamètre moyen inférieur à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ .

La poudre de fluorure de sodium doit être en excès par rapport au phosgène. De préférence, on utilise une  
10 quantité de 3 à 5 moles de fluorure de sodium par mole de phosgène.

Le solvant, bien sûr inerte vis à vis des réactifs, est choisi parmi les solvants qui sont aprotiques et polaires, c'est à dire les solvants dont la constante  
15 diélectrique est supérieure à 10 et de préférence supérieure à 20. Les nitriles aliphatiques conviennent bien. De préférence, on utilise l'acétonitrile.

La température du milieu réactionnel est de préférence comprise entre environ  $35^\circ$  et  $80^\circ\text{C}$ . La  
20 température du condenseur est quant à elle en particulier comprise entre environ  $-20^\circ\text{C}$  et  $-40^\circ\text{C}$ .

Le phosgène et/ou ses précurseurs sont de préférence introduits progressivement, dans le milieu réactionnel. Le phosgène est en général utilisé sous forme gazeuse. Il  
25 peut aussi être introduit sous forme de solution dans le solvant.

Le diphosgène ou le triphosgène sont introduits, en général en phase liquide, éventuellement en solution dans le solvant, en quantités suffisantes pour donner la  
30 quantité de phosgène souhaitée.

La réaction est de préférence réalisée avec des composés et dans des conditions anhydres.

Le fluorure de carbonyle obtenu à la sortie du condenseur ne contient pas de fluorochlorure de carbonyle. Il contient d'infimes quantités de phosgène. Sa pureté déterminée par chromatographie en phase gazeuse est le plus souvent supérieure à 99% et son rendement est généralement supérieur à 95%.

Ce fluorure de carbonyle peut être directement utilisé pour préparer les fluoroformiates et de préférence il est mis à réagir au fur et à mesure de sa formation. La réaction du phosgène avec le fluorure de sodium est alors effectuée dans un premier réacteur, à une température de préférence comprise entre environ 35°C et 80°C. On utilise une quantité de phosgène au moins stoechiométrique par rapport à l'alcool que l'on souhaite transformer, et de préférence de 1,1 à 2 moles de phosgène par mole de l'alcool.

La quantité de fluorure de sodium que l'on fait réagir avec le phosgène est dans ce cas de préférence de 3 à 6 moles par mole de l'alcool à transformer et la quantité de solvant pour cette première réaction est généralement de 0,3 à 0,6 litre par mole de l'alcool.

Les gaz qui se dégagent du milieu réactionnel passent à travers le condenseur et sont introduits au fur et à mesure dans la solution de l'alcool contenue dans le deuxième réacteur.

La température du condenseur est de préférence comprise entre environ - 20°C et - 40°C. Les liquides condensés par le condenseur sont généralement recyclés dans le premier réacteur.

Le fluorure de sodium utilisé dans le deuxième réacteur est de préférence un fluorure de sodium ayant les mêmes caractéristiques que celui utilisé dans le premier réacteur.

Cette méthode préférée de préparation des fluoroformiates présente de grands avantages. Les manipulations sont réduites. Le procédé est plus économique et plus simple. Les rendements sont excellents et voisins de 100%.

Le procédé à partir du phosgène dure, en général, quelques heures. Lorsque la réaction est terminée, on sépare la solution de fluoroformiate du milieu réactionnel, généralement par filtration.

Pour obtenir le fluoroformiate encore plus pur, on peut le traiter avec un fluorure alcalin, de préférence avec du fluorure de sodium et en particulier de mêmes caractéristiques granulométriques que précédemment décrites. On effectue en général ce traitement avec le fluoroformiate en solution. On peut encore parfaire la purification en effectuant une distillation.

On a également trouvé un moyen d'obtenir les fluoroformiates qui sont solides à la température ambiante, généralement d'environ 20°C, très purs, sous forme cristallisée. Pour ce faire, on ajoute dans la solution du fluoroformiate, un composé qui ne dissout pas le fluoroformiate, choisi parmi les solvants aprotiques non polaires, en particulier de constante diélectrique inférieure à 10, et de préférence choisi parmi les alcanes, tel que le pentane, l'hexane, l'heptane et en particulier l'ISOPAR G ou l'ESSENCE G puis on refroidit la solution pour faire précipiter le fluoroformiate. Sa pureté déterminée par analyses est alors généralement supérieure à 99%.

Il peut être intéressant de conserver en solution, les fluoroformiates qui sont généralement instables. On a découvert que l'on améliorerait de façon considérable la stabilité des fluoroformiates en solution, lorsqu'on

ajoute à la solution que l'on veut conserver, environ 1 à 3 % en poids de diméthylformamide par rapport au fluoroformiate. On peut ainsi conserver cette solution plusieurs mois.

- 5 Le fluoroformiate en solution peut être utilisé directement pour effectuer d'autres réactions telle que, par exemple, la réaction avec des acides aminés.

Le procédé est illustré par les exemples qui suivent.

- 10 Sauf mention contraire, dans ces exemples, les réactions de préparation des fluoroformiates et du fluorure de carbonyle sont effectuées avec des composés, des appareillages et dans des conditions anhydres.

- 15 EXEMPLE 1 : Préparation du fluoroformiate de tertiobutyle avec préparation du fluorure de carbonyle

- Dans un premier réacteur, on a placé 189 g (4,5 moles) de fluorure de sodium en poudre dont les grains  
20 ont un diamètre moyen de 8,6  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 0,27  $\text{m}^2/\text{g}$  et 340 ml d'acétonitrile. Ce premier réacteur est surmonté d'un condenseur maintenu à  $-30^\circ\text{C}$  qui est relié à un deuxième réacteur dans lequel on a  
25 placé 74 g (1 mole) de tertiobutanol et 49 g (1,17 mole) de fluorure de sodium de mêmes caractéristiques que précédemment et 150 ml de tétraglyme (diméthyléther du tétraéthylèneglycol), les deux réacteurs sont munis d'un système d'agitation. On chauffe le premier réacteur à une  
30 température de  $50^\circ\text{C}$  et la température du deuxième réacteur est maintenue aux environs de  $+5^\circ\text{C}$ . On introduit progressivement dans le milieu solvant, 148,5 g (1,5 mole) de phosgène gazeux pendant environ 4 heures. On analyse par chromatographie gazeuse et spectroscopie

de masse, les gaz à la sortie du condenseur. On ne trouve pas trace de fluorochlorure de carbonyle et seulement des traces de phosgène en quantité inférieure à 0,1% en masse. La pureté du fluorure de carbonyle est supérieure à 99%. Le rendement déterminé par analyse des sels restants est de 98%.

L'obtention du fluoroformiate de tertiobutyle terminée, les gaz sont éliminés par un courant d'azote. Le contenu du deuxième réacteur est filtré et le gâteau est rincé avec quelques millilitres de tétraglyme.

Par analyse RMN  $^1\text{H}$ , on constate que la conversion en fluoroformiate de tertiobutyle est de 100 %.

EXEMPLE 2 : Préparation du fluoroformiate de tertiobutyle

Pour cet exemple, on utilise le fluorure de carbonyle le plus pur vendu dans des bouteilles acier et sous pression par la Société Union Carbide.

On relie cette bouteille à un réacteur de même type que le deuxième réacteur de l'exemple précédent qui contient les mêmes quantités de composés avec les mêmes caractéristiques et on opère dans les mêmes conditions. On introduit progressivement 1 mole de fluorure de carbonyle.

On constate que la conversion (déterminée par analyse RMN  $^1\text{H}$ ) en fluoroformiate de tertiobutyle est alors de 93%.

EXEMPLE 3 : Préparation du fluoroformiate de tertiobutyle

Dans un premier réacteur, on a placé 30 g (0,7 mole) de fluorure de sodium dont les grains ont un diamètre moyen de 15  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 0,2  $\text{m}^2/\text{g}$  et



76 ml d'acétonitrile, et dans un deuxième réacteur, on a placé 11,1 g (0,15 mole) de tertibutanol, 11 g (0,26 mole) de fluorure de sodium de mêmes caractéristiques que celui du premier réacteur et 25 ml de monoglyme (diméthoxyéthane). Les deux réacteurs sont reliés comme précédemment par l'intermédiaire d'un condenseur à - 30°C. On chauffe le premier réacteur à une température de 55° à 60°C et on maintient le deuxième réacteur à une température de 20° à 25°C. On introduit dans le milieu réactionnel, 18,5 g (0,19 mole) de phosgène gazeux en trois heures. La réaction terminée, on fait passer un courant d'azote. On filtre le mélange réactionnel issu du deuxième réacteur sur une précouche de fluorure de sodium de mêmes caractéristiques. On rince le gâteau avec quelques millilitres de monoglyme. On recueille ainsi le fluoroformiate de tertibutyle en solution dans le monoglyme. La quantité obtenue de ce fluoroformiate déterminée par analyse chromatographique en phase gazeuse est de 18 g soit un rendement de 100 %. On ajoute à cette solution, 0,36 g de diméthylformamide. La solution a pu être conservée 6 mois à une température comprise entre 0° et 5°C.

EXEMPLE 4 : Préparation du fluoroformiate de tertibutyle

Dans le premier réacteur, on a placé 75,6 g (1,8 mole) de fluorure de sodium dont les grains ont un diamètre moyen de 12  $\mu$ m et une surface spécifique de 0,23 m<sup>2</sup>/g et 100 ml d'acétonitrile. Dans le deuxième réacteur, on a placé 22,2 g (0,3 mole) de tertibutanol, 14,7 g (0,35 mole) de fluorure de sodium identique à celui du premier réacteur et 40 ml de tétraglyme. On chauffe le premier réacteur à 80°C, on maintient à - 30°C

la température du condenseur et à 5°C la température du deuxième réacteur. On introduit en moins d'une heure dans le premier réacteur, 44,6 g (0,15 mole) de triphosgène dans 100 ml d'acétonitrile. On laisse réagir pendant deux heures et on dose le fluoroformiate formé par RMN  $^1\text{H}$ . La conversion en fluoroformiate de tertibutyle est de 100 %.

Dans un autre essai, on a remplacé le triphosgène par une quantité équivalente de diphosgène. Les résultats obtenus sont identiques.

EXEMPLE 5 : Préparation du fluoroformiate de benzyle

On opère comme à l'exemple 1, avec dans le premier réacteur 168 g (4 moles) de fluorure de sodium en poudre possédant les mêmes caractéristiques que décrites à l'exemple 1 et 320 ml d'acétonitrile et dans le deuxième réacteur, 108 g (1 mole) d'alcool benzylique, 50,5 g (1,2 mole) de fluorure de sodium de mêmes caractéristiques que précédemment et 150 g de diméthoxyéthane.

Après introduction de 120 g de phosgène, dégazage et filtration de la suspension contenue dans le second réacteur, on élimine le solvant par évaporation sous pression réduite puis on effectue une distillation fractionnée. On recueille ainsi 137 g de fluoroformiate de benzyle( rendement 89%), liquide incolore, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Point d'ébullition : 64°C / 4 mm Hg,  
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta$  : 7,42(s, 5H), 5,25 (s, 2H)

EXEMPLE 6 : Préparation du fluoroformiate de 1-adamantyle

On opère comme à l'exemple précédent, le fluorure de sodium utilisé étant identique, mais avec, dans le premier réacteur 84 g ( 2 moles) de fluorure de sodium et 170 g d'acétonitrile et dans le deuxième réacteur 76 g  
5 (0,5 mole) de 1-adamantanol, 25 g (0,6 mole) de fluorure de sodium ainsi que 100 g de diméthoxyéthane.

Après introduction de 62 g de phosgène, dégazage et filtration de la suspension contenue dans le deuxième réacteur, on élimine le solvant par évaporation à 45°C  
10 sous 0,1 mm Hg. On recueille ainsi 90 g ( rendement 91%) de fluoroformiate de 1-adamantyle, produit solide, avec les caractéristiques suivantes :

Point de fusion : 32°-33°C,

Spectre IR : 1830  $\text{cm}^{-1}$ .

15

EXEMPLE 7 : Préparation du fluoroformiate de 9-fluorényl-méthyle (Fmoc-F)

On opère comme à l'exemple 1 mais avec du fluorure  
20 de sodium dont les grains ont un diamètre moyen de 9,5  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique de 0,25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Le premier réacteur contient 160 g ( 3,8 moles) de fluorure de sodium et 310 ml d'acétonitrile et le second réacteur 196 g ( 1 mole ) de 9-fluorénylméthanol à 99,5%  
25 (HPLC), 50 g (1,19 mole ) de fluorure de sodium et 340 g de diméthoxyéthane. Après introduction de 120 g de phosgène dans le premier réacteur, dégazage et filtration du contenu du second réacteur, on recueille environ 570 g d'une solution limpide de couleur marron clair. La  
30 conversion en Fmoc-F (déterminée par analyse RMN  $^1\text{H}$ ) est de 100%.

On ajoute à 200 g de cette solution chauffée à 50°C, 200 ml d'Isopar G également chauffés à 50°C et on

concentre le tout jusqu'à 220 ml en maintenant la température toujours supérieure à 30° C. On filtre ensuite sur célite à une température toujours supérieure à 30°C, on rince le gâteau avec 50 ml d'essence G à une  
5 température supérieure à 30°C. On refroidit ensuite lentement le filtrat à 0°C, on filtre les cristaux obtenus, on rince deux fois avec de l'essence G à 0°C (100 ml et 50 ml). Après séchage à 20°-30°C, on obtient  
10 blanc de point de fusion 41°C et de titre en Fmoc-F supérieur à 99% (déterminé par analyse HPLC).

EXEMPLE 8 : Préparation du fluoroformiate de tertiobutyle

15 On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant un fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique de 0,19 m<sup>2</sup>/g et un diamètre moyen de 32 µm.

La conversion (déterminée par analyse RMN <sup>1</sup>H) en  
20 fluoroformiate de tertiobutyle est de 67%.

Exemple comparatif : Préparation du fluoroformiate de tertiobutyle

25 On opère comme à l'exemple 1, mais en utilisant un fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique de 0,09 m<sup>2</sup>/g.

La conversion (déterminée par analyse RMN <sup>1</sup>H) en  
fluoroformiate de tertiobutyle est de 40% seulement.

30

Revendications

1. Procédé de préparation d'un fluoroformiate aliphatique à partir d'un alcool aliphatique, caractérisé en ce qu'on fait réagir le fluorure de carbonyle avec l'alcool aliphatique, en présence du fluorure de sodium, dans un solvant choisi parmi les éthers, à une température comprise entre - 20° et 50°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluorure de sodium est sous forme de poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm.
4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le fluorure de carbonyle est introduit progressivement dans le milieu réactionnel qui contient l'alcool.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de fluorure de carbonyle utilisée est de 1,1 à 2 moles par mole d'alcool.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluorure de carbonyle est obtenu par réaction du phosgène, du diphosgène ou du triphosgène, ou d'un de leurs

- mélanges, avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou un diamètre moyen inférieur ou égal à  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , dans un solvant  
5 choisi parmi les solvants polaires et aprotiques, à une température comprise entre  $25^\circ$  et  $120^\circ\text{C}$ , et après passage des gaz présents, dans un condenseur dont la température est comprise entre  $0^\circ$  et  $-50^\circ\text{C}$ .
- 10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de fluorure de sodium utilisée lors de la réaction de l'alcool avec le fluorure de carbonyle est comprise  
15 entre 1,1 et 2 moles par mole de l'alcool.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour la réaction de l'alcool avec le fluorure de carbonyle, le solvant  
20 est choisi parmi l'éther de tertibutyle et de méthyle, le dioxanne, le tétrahydrofuranne, le 2-méthyltétrahydrofuranne, l'éther de dibenzyle, les diméthyléthers d'éthylèneglycol ou de polyéthylèneglycol.
- 25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on purifie le fluoroformiate obtenu en le traitant avec un fluorure alcalin.
- 30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute dans la solution du fluoroformiate, 1 à 3% en poids de diméthylformamide.

- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on obtient le fluoroformiate lorsqu'il est un solide, sous forme cristallisée, en ajoutant dans la solution du fluoroformiate, un composé ne dissolvant pas le fluoroformiate choisi parmi les solvants aprotiques non polaires, puis on fait précipiter le fluoroformiate.
- 10 12. Procédé de préparation du fluorure de carbonyle, caractérisé en ce qu'on fait réagir du phosgène, du diphosgène ou du triphosgène, ou un de leurs mélanges, avec un excès de fluorure de sodium en poudre dont les grains ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g et/ou un diamètre  
15 moyen inférieur ou égal à 20 µm, dans un solvant choisi parmi les solvants polaires et aprotiques, à une température comprise entre 25° et 120°C, puis on fait passer les gaz présents dans un condenseur dont  
20 la température est comprise entre 0° et - 50°C.
- 25 13. Procédé selon la revendication 6 ou 12, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont une surface spécifique supérieure ou égale à 0,1 m<sup>2</sup>/g.
- 30 14. Procédé selon la revendication 6, 12 ou 13, caractérisé en ce que les grains de fluorure de sodium ont un diamètre moyen inférieur ou égal à 20 µm.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 12 à 14, caractérisé en ce que la quantité de

fluorure de sodium mis à réagir avec le phosgène est de 3 à 5 moles par mole de phosgène.

- 5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 12 à 15, caractérisé en ce que le phosgène et/ou ses précurseurs sont introduits progressivement.
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 12 à 16, caractérisé en ce que le solvant est l'acétonitrile.
- 15 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on opère avec des composés et dans des conditions anhydres.
- 20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 12 à 18, caractérisé en ce que les liquides condensés par le condenseur sont recyclés dans le milieu réactionnel.

25

30



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00662

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C68/02 C07C69/96 C01B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOHN CUOMO ET AL.: "An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, no. 6, 16 March 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 1016, left-hand column, paragraph 3 -right-hand column, paragraph 1 page 1016; table 1 page 1017, left-hand column, paragraph 5 - paragraph 6</p> <p style="text-align: center;">— -/-</p>	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 June 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00662

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>P.E.ALDRIKH ET AL.: "Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, no. 1, 13 January 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047            AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US            ISSN: 0022-3263            page 12; tables 1,2            page 14, right-hand column, paragraph 5            -page 15, left-hand column, paragraph 2</p>	1,5-7
X	<p>F.S.FAWCETT ET AL.: "The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, no. 22, 20 November 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048            AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US            ISSN: 0002-7863            page 4278, left-hand column, paragraph 7            -right-hand column, paragraph 3</p>	12,15-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No

PCT/FR 00/00662

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C68/02 C07C69/96 C01B31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JOHN CUOMO ET AL.: "An Efficient and Convenient Synthesis of Fluoroformates and Carbamoyl Fluorides"</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 44, no. 6, 16 mars 1979 (1979-03-16), pages 1016-1017, XP002134146</p> <p>AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US</p> <p>ISSN: 0022-3263</p> <p>page 1016, colonne de gauche, alinéa 3</p> <p>-colonne de droite, alinéa 1</p> <p>page 1016; tableau 1</p> <p>page 1017, colonne de gauche, alinéa 5 - alinéa 6</p> <p style="text-align: center;">— — — — — -/-</p>	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>P.E.ALDRIKH ET AL.: "Alpha-fluorinated Ethers. II. Alkyl Fluoroalkyl Ethers" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY., vol. 29, no. 1, 13 janvier 1964 (1964-01-13), pages 11-15, XP002140047 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON., US ISSN: 0022-3263 page 12; tableaux 1,2 page 14, colonne de droite, alinéa 5 -page 15, colonne de gauche, alinéa 2</p>	1,5-7
X	<p>F.S.FAWCETT ET AL.: "The Chemistry of Carbonyl Fluoride. I. The Fluorination of Organic Compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 84, no. 22, 20 novembre 1962 (1962-11-20), pages 4275-4285, XP002140048 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC., US ISSN: 0002-7863 page 4278, colonne de gauche, alinéa 7 -colonne de droite, alinéa 3</p>	12,15-18